

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search
Report of EP 00355003.6
Your Ref.: F-P02012 TB(EP)

PUBLICATION NUMBER : 61101527
PUBLICATION DATE : 20-05-86

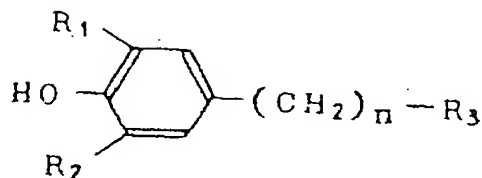
APPLICATION DATE : 24-10-84
APPLICATION NUMBER : 59221982

APPLICANT : TORAY IND INC;

INVENTOR : OKASAKA HIDESADA;

INT.CL. : C08G 63/22

TITLE : PRODUCTION OF POLYESTER



ABSTRACT : PURPOSE: To produce a polyester which can form a film excellent in transparency, flatness, slidability and electrical properties, by adding a phosphorous compound and a specified amount of fine particles to the reaction mixture during polycondensation reaction.

CONSTITUTION: In the production of a polyester consisting mainly of repeating units of ethylene terephthalate, 0.05-5wt% phosphorus compound of a MW ≥ 300 and 0.005-2wt% fine particles of an average particle diameter of 0.03-3 μ m are added to the reaction mixture during the reaction from the time before the start of esterification or transesterification to the time of completion of polycondensation reaction. As the phosphorus compounds, those containing a phenolic hydroxyl group of the formula (wherein R₁ and R₂ are each a 1-10C alkyl, R₃ is a 2-24C phosphinate or phosphonate group and n is 0-5) are desirable. As said fine particles, those of e.g., calcium carbonate, silicon dioxide, etc., are used.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-101527

⑮ Int. Cl.⁴
C 08 G 63/22

識別記号 庁内整理番号
6537-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステルの製造方法

⑰ 特 願 昭59-221982

⑱ 出 願 昭59(1984)10月24日

⑲ 発 明 者 釜 谷 悟 三島市文教町1丁目4845番地 東レ株式会社三島工場内
⑲ 発 明 者 鈴 木 勝 三島市文教町1丁目4845番地 東レ株式会社三島工場内
⑲ 発 明 者 岡 阪 秀 真 三島市文教町1丁目4845番地 東レ株式会社三島工場内
⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

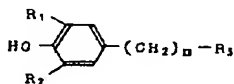
1. 発明の名称

ポリエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 主たるくりかえし単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルを製造する際、エステル化またはエステル交換反応開始前から重合反応が終了するまでの間に分子量300以上のリン化合物0.05～5.0重量%と平均粒径0.03～3.0μmの微細粒子を0.05～2.0重量%添加することを特徴とするポリエステルの製造方法。

(2) 上記リン化合物が下記一般式で表わされるフェノール性水酸基含有リン化合物である特許請求の範囲第(1)項記載のポリエステルの製造方法。



ここで n は 0 ～ 5 の 整 数 で あ る。

R_1 および R_2 は 水 素 また は $C = 1 \sim 10$ のアルキル基、 R_3 は $C = 2 \sim 24$ のホスフィン酸エステル基またはホスホン酸エステル基である。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は特定のリン化合物と微細な粒子の各特定量を含むポリエステル、特に透明性、平坦性、滑性および電気特性に優れたフィルム形成性ポリエステルの製造方法に関するものである。

〔従来技術およびその問題点〕

近年ポリエチレンテレフタレート^{フィルム}は電気テープ用、写真用、コンデンサー用、包装用、マイクロフィルム用などの分野への進展が著しい。

従来フィルムの透明性を向上させる目的で様々な方法が提案されてきた。しかし、これらの方法はいずれも透明性に重点を置いているために得られるフィルムは著しく脆性が劣る欠点

があつた。

要求特性のうち、特に易滑性の付与は重要で表面が易滑性でないとフィルムとフィルムの密着現象が起こり、製膜時あるいは後加工時に作業能率が低下するばかりでなく捲き剥を悪くするため製品価値を著しく低下させるなどの問題を引き起こすことになる。

一方、磁気テープ用途などの磁気記録媒体として使用する場合は出力の低下やドロップアウトを防止するため表面凹凸の少ない、いわゆる平担性に優れていることが必要で、かつ滑性に優れることが要求される。

また、コンデンサー用フィルム用途においても互いに相反する電気特性と滑り性を兼備せしめる要求がある。

これらの問題点を解決する目的で従来から数多くの技術が提案され実施されているが大別すると二酸化チタン、タルク、カオリナイト、炭酸カルシウム、酸化ケイ素などのポリエステル合成反応系に不活性な微粒子を添加する方法や

ポリエステル合成時に使用する触媒、着色防止剤などの一部または全部を反応の過程で析出せしめ微粒子として存在させる方法がある。

しかし、これらの方法で得たフィルムは平担性を維持した状態で十分な滑性を得ることができないのである。

例えばコンデンサー用フィルムの電気特性と滑り性の改良を目的とした特開昭55-21157号公報が知られている。これはカルシウム化合物の存在下でポリエステルのエステル交換反応を行ないカルシウム化合物に対して1~2倍モルのリン化合物を添加し、かつ特定の不活性粒子を添加してなるポリエステルフィルムである。しかし、このフィルムは十分な滑り性を付与するために不活性粒子を添加していくと良好な電気特性が得られにくい欠点がある。

一方、特公昭34-5144号公報では3価のリン化合物を併用する方法が開示されているが、この場合はテレフタル酸のアルカリ土類金属塩粒子はむしろ減少してしまい得られたフィルム

は透明性、平担性、電気特性において優れているが滑り特性不足で捲き工程においてブロック化してしまう問題があつた。

〔発明の目的〕

本発明の目的はこれら従来技術で達成し得なかつた透明性、平担性、滑性および電気特性を兼備したフィルム形成性ポリエステルの製造方法に関するものである。

〔発明の構成〕

前記した本発明の目的は主たるくりかえし単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルを製造する際、エステル化またはエステル交換反応開始前から重合反応が終了するまでの間に分子重300以上のリン化合物0.05~5.0重量部と、平均粒径0.03~5.0μmの微細粒子を0.005~2.0重量部添加することの特徴とするポリエステルの製造方法によつて達成できる。

次に本発明を詳細に説明するが本発明のポリエステルとは繊維、フィルム、その他の成形品

に成形し得るポリエチレンテレフタレートを主体とするものであつて従来公知の様々な方法によつて製造されるものである。もちろん、これらのポリエステルはホモポリエステルであつてもコポリエステルであつてもよく、共重合する成分は例えば、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンタグリコール、ポリアルキレングリコール、p-キシリレンジリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-ナトリウムスルホレゾルシンなどのジオール成分、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などのジカルボン酸成分、トリメシット酸、ピロメリット酸などの多官能ジカルボン酸成分、p-オキシエトキシ安息香酸などのオキシカルボン酸成分などが挙げられる。

ジカルボン酸成分がジカルボン酸の場合はグリコールとのエステル化反応後、またジカルボン酸エステルの場合はグリコールとのエステル

交換反応後、高温、減圧下にて重合せしめポリエステルを得る。

また、プレポリマー自身を出発物質として重合させることもできる。

本発明になる平均粒径 0.05μ 以上 3.0μ 以下の微細粒子とは後述する不活性粒子であつて種類としては合成または天然品として得られる炭酸カルシウム、湿式酸化ケイ素、乾式酸化ケイ素、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、テレフタル酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、含フッ素系微粒子ポリマー、炭酸ポリマーの微粉末などが挙げられる。これら微細粒子の添加量は $0.005 \sim 2.0$ 重量%であり、好ましくは $0.005 \sim 1.0$ 重量%であり、 $0.01 \sim 0.5$ 重量%が更に好ましい。粒子含有量が 0.005 重量%未満ではフィルムとしたときフィルム—フィルム間、フィルム—金属間の摩擦係数が大きくなり、一方粒子含有量が 2.0 重量%を超えた場合には粗大粒子

の発生が多くなり、フィルムにしたときの平坦性が阻害され、また粗大粒子が絶縁破壊の発生源となるため絶縁破壊電圧特性が著しく低下、熔融成形過程でのフィルターの目詰り、フィルム破れなどに悪影響を与える恐れがあり好ましくない。

また、フィルム表面の平坦性、透明性および電気特性をバランスさせるためには微細粒子の平均粒径は $0.03 \sim 3.0\mu$ とする必要がある、より好ましい粒子の平均粒径範囲は $0.1 \sim 2.0\mu$ である。

本発明のポリエステルをフィルムとした場合に粒子の平均径が 0.03μ 未満の場合はフィルムの滑性が低下してくる。

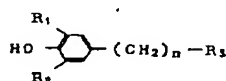
また平均径が 3.0μ を超えると粗大粒子に起因する絶縁破壊電圧特性の低下およびフィルムの平坦性が低下してくる。

これらの微細粒子は粗大粒子の除去および粒度調整を目的に通常、用いられる種々の方法、たとえば、風分級、エタレングリコールスラ

リーまたは水スラリーとして自然沈降分離、遠心沈降分離、サンドミル^{などの}粉砕および／または分級処理を採用してもよい。

本発明の分子量 300 以上、好ましくは 400 以上のリン化合物の具体例としては sec-ブチリデントリフェニルフォスホラン、ベンジリデントリフェニルフォスホラン、フェニルジイソオクタールホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ n-ブチルイルフォスフェートなどが挙げられる。

これらのうちで分子量 400 以上の下記一般式に示すフェノール性水酸基含有リン化合物は最も良好な易溶性と絶縁破壊電圧などの電気特性を大巾に向上させる点で特に好ましい。



n は $0 \sim 5$ の整数である。

R_1 および R_2 は水素または $0 \sim 10$ のアルキル基、 R_3 は $C = 2 \sim 2.4$ のホスフィン酸エステル基、ホスホン酸エステル基である。

これらリン化合物の分子量が 300 未満の場合や添加量が 0.05 重量%より少ないとポリエステルフィルムとした場合に滑性および絶縁破壊電圧などの電気特性に対する効果が得られなくなり、また 5.0 重量%より多い場合は重合生産性が悪くなり好ましくない。このためリン化合物の添加量はポリエステルに対し $0.05 \sim 5.0$ 重量%が望ましく、特に $0.05 \sim 3.0$ 重量%が好ましい。

本発明のポリエステルはそのまま用いてもよいがマスターポリマーとして用いることもできる。ポリエステルフィルムとした場合に上述したような特性を得るためにはポリエステルフィルム中のリン元素として $0.005 \sim 0.1$ 重量%含有することが望ましい。そのため適宜、フィルム

中のリン元素含有量が上述した範囲になるよう希釈して使用することもできる。フィルム中のリン元素が0.1重量多を越える場合は製膜速度の低下の原因となり好ましくない。

微細粒子およびリン化合物の添加時期はポリエステル重合反応前、重合反応中、重合反応終了後の何れでもよいが、微細粒子は水および／またはエチレングリコールに分散させたスラリーとして重合反応前または反応中に添加するのが好ましい。

〔発明の効果〕

本発明になるポリエステルを用いて製造したフィルムの特徴は特定粒子径を有する特定量の微細粒子と特定分子量を有する特定量のリン化合物を含有するため次のような優れた効果が発揮される。

- (1) フィルムの溶融成形過程でフィルターが目詰りが少なく、かつ粗大粒子によるフィルムの膜破れが少ない。
- (2) フィルム表面の平坦性に優れるため、特に

法に従って測定した。

〔フィルム表面粗さ〕

フィルム表面を触針式粗さ計によりJIS-B0601に定める方法に従い観測し、最大粗さ、平均粗さ(μ)を求めた。

〔絶縁破壊電圧〕

交流耐圧試験器を用い、JIS-C-2318に従って測定した。

実施例1

ジメチルテレフタレート100重量多、エチレングリコール65重量多およびエステル交換触媒として酢酸カルシウム0.09重量多、重合触媒として三酸化アンチモン0.03重量多を加え、140～220℃の間ではほぼ理論量のメタノールを留出させエステル交換反応を終了させた。続いて系内にトリメチルホスフェート0.04重量多と平均粒径0.3 μ の乾式シリカ(SiO_2) (日本アエロジル(株)製「アエロジル」R-972) 0.3重量多をエチレングリコールスラリーとして添加した。続いて系内を徐々に減圧とし、

真空テープ用途では再生時のドロップアウト、音飛びなどの欠点がなく、極めて有用である。

- (3) 良好な摩擦係数を有するため工程通過性、取扱い性に優れる。
- (4) 絶縁破壊電圧などの電気特性に優れる。

以上のように本発明のポリエステル組成物は未延伸フィルムおよび延伸フィルムとして好ましく用いることができる。

以下に実施例をあげて本発明を詳述する。

なお、実施例中のポリエステルの各特性値の測定法は次のような方法で行なった。

〔粒子の粒径〕

平均粒子径は粒子の光学顕微鏡または電子顕微鏡写真によつて測定した50重量多の点にあたる粒子の等価球直径により求めた。等価球直径とは粒子と同じ容積を有する球の直径である。

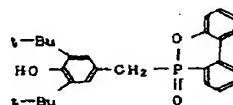
〔フィルムヘイズ〕

ASTM-D-1003-52に従って測定した。

〔摩擦係数〕

スリップテスターを用い、ASTM-D-1894B

mm Hg以下の減圧下で285℃の温度にしてエチレングリコールを留去し、4時間で反応を終了した。反応終了後下記構造を有するフェノール性水酸基含有リン化合物(以後PIRと略す) 1.0重量多を添加し、約10分間の減圧処理を行ない、固有粘度0.612で SiO_2 0.3重量多を含有しているポリマーを得た。



かくして得られたポリエステルの減圧乾燥後(170℃×2時間)285℃で溶融押出し60℃の冷却ドラム上にキャストし、無延伸シートとしたのち常法により長手方向3.5倍、幅方向3.5倍延伸し、やや弛緩しつつ215℃で熱処理し、厚み5 μ のポリエチレンテレフタレート2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムのヘイズは1.9%で静摩擦係数0.60、フィルム表面の平均粗さ0.020 μ 、フィルム表面最

大粗さ 0.20μ 、絶縁破壊電圧 $548\text{ V}/\mu$ と透明性、平坦性、滑性、電気特性共に極めて優れていた。

実施例 2

ジメチルテレフタレート 100 重量部、エチレングリコール 65 重量部およびエステル交換触媒として酢酸カルシウム 0.09 重量部、重合触媒として三酸化アンチモン 0.03 重量部を加え、 $140\sim 220^\circ\text{C}$ の間ではほぼ理論量のメタノールを留出させエステル交換反応を終了させた。続いて系内にトリメチルホスフエート 0.04 重量部と平均粒径 0.3μ の乾式シリカ (SiO_2) (日本アエロジル(株)製「アエロジル」R-972) 1.0 重量部をエチレングリコールスラリーとして添加した。続いて系内を徐々に減圧とし、 1 mmHg 以下の減圧下で 285°C の温度にしてエチレングリコールを留出し、4 時間で反応を終了した。得られたポリマーは固有粘度 0.618 を有し、 SiO_2 1.0 重量部を含有していた。(ポリエステル: A)

得た。該組成物を 285°C で溶融押出し、 60°C の冷却ドラム上にキャストし、無延伸シートとしたのち常法により長手方向 3.3 倍、幅方向 3.5 倍延伸し、やや弛緩しつつ 215°C で熱処理し、厚み 5μ のポリエチレンテレフタレート 2 軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムのヘイズは 2.0%で勝率係数 0.63 、フィルム表面の平均粗さ 0.018μ 、フィルム表面最大粗さ 0.20μ 、絶縁破壊電圧 $545\text{ V}/\mu$ と透明性、平坦性、滑性、電気特性共に極めて優れていた。

実施例 3 (実験例 1~12)

実施例 2 のポリエステル A と同様の方法で乾式シリカの代わりにポリエチレンテレフタレート 100 重量部に対し、平均粒径 1.5μ の炭酸カルシウムを 2.0 重量部含有するポリエステルを得た。(ポリエステル: D)

一方、平均粒径 0.9μ を有するカオリナイトを 3.0 重量部含有するポリエステルを得た。(ポリエステル: E)

これらのポリマーおよび実施例 2 で得られた

ポリエステル: A と同様の方法で不活性粒子を添加しない固有粘度 0.615 のポリマーを得た。

(ポリエステル: B)

ジメチルテレフタレート 100 重量部、エチレングリコール 65 重量部およびエステル交換触媒として酢酸カルシウム 0.09 重量部、重合触媒として三酸化アンチモン 0.03 重量部を加え、 $140\sim 220^\circ\text{C}$ の間で理論量のメタノールを留出させ、エステル交換反応を終了させた。続いて系内にジメチルフェニルホスホネート 0.1 重量部、亜リン酸 0.03 重量部を添加したのち常法に従って重合反応を行ない、反応終了後 PIR を 2.0 重量部添加し、約 10 分間の減圧乾燥を行ない、固有粘度 0.689 のポリマーを得た。

(ポリエステル: C)

かくして得られたポリエステル A、ポリエステル B、ポリエステル C を混合しながら減圧乾燥後 ($170^\circ\text{C} \times 2$ 時間)、全体としてポリエステル 100 重量部、乾式シリカ 0.3 重量部、PIR のリン量 0.05 重量部からなる組成物を

ポリマーと各種リン化合物含有ポリマーを各々ブレンドし、実施例 2 と同様の方法で実験例 1~12 に示す組成物としフィルムを作成した。

(表-1)

実験例 1 は滑性および絶縁破壊電圧に劣り、また実験例 7 はカオリナイトの添加量が上限を越えるため平坦性および絶縁破壊電圧が劣っている。

実験例 4、6 は不活性粒子が添加されていないため滑性が大巾に低下している。

実験例 3、11 はフィルム中の添加リン化合物のリン量およびリン化合物の分子量が好ましくない例であり、滑性、絶縁破壊電圧の両方またはいずれかの特性が低下している。

実験例 2、5、8、9、10、12 は本発明の範囲になるものであり滑性、平坦性、絶縁破壊電圧特性に優れていた。

図 - 1

実 例	組成 (ポリエステル100重量部に対する重量部)					貯蔵係数	フィルム表面粗さ		フィルム 厚み	絶 縁 破壊電圧
	不 活 性 粒 子		有 機 化 合 物				(μ)			
	種 類	量	種 類	分子重	リン重		最 大	平 均		
(実例1)	珪酸シリカ	0.3	P I R	434	0.07	0.60	0.20	0.020	1.9	548
(実例2)	珪酸シリカ	0.3	P I R	434	0.03	0.63	0.20	0.018	2.0	545
(実例3)	珪酸シリカ	0.3	—	—	—	0.85	0.23	0.020	1.8	465
2	CaCO ₃	0.1	P I R	434	0.01	0.72	0.50	0.028	2.8	555
3	カオリナイト	0.1	P I R	434	0.2	0.68	0.27	0.025	2.7	482
4	—	—	P I R	434	0.05	3.5	0.09	0.012	0.5	540
5	珪酸シリカ	0.5	P I R	434	0.01	0.52	0.25	0.022	2.5	534
6	—	—	—	—	—	4.01	0.05	0.009	0.3	550
7	カオリナイト	3.0	P I R	434	0.01	0.39	0.55	0.040	4.9	443
8	珪酸シリカ	0.5	フェニルジイソオクチルホスファイト	382	0.01	0.65	0.25	0.025	2.1	538
9	珪酸シリカ	0.5	トリシクロヘキシルホスファート	344	0.01	0.70	0.27	0.026	2.0	521
10	珪酸シリカ	0.5	ペンシラジエトリフェニルホスファート	552	0.01	0.74	0.26	0.024	1.9	514
11	カオリナイト	0.1	ジフェニルホスファイト	234	0.05	0.80	0.28	0.025	2.5	470
12	カオリナイト	0.1	P I R	434	0.01	0.71	0.27	0.026	2.3	531